

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 3 月 10 日 (10.03.2005)

PCT

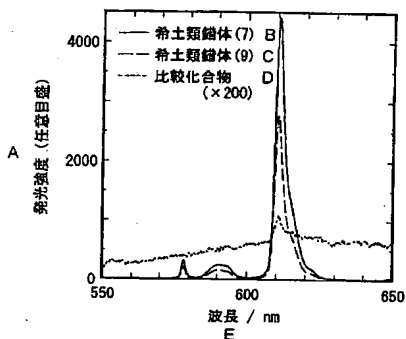
(10) 国際公開番号
WO 2005/021561 A1

- (51) 国際特許分類: C07F 9/53, (72) 発明者; および
C09K 11/06 // C07F 5/00, C07M 7/00 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 永田 美彰
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/012606 (NAGATA, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒285-0817 千葉県 佐倉
(22) 国際出願日: 2004 年 8 月 25 日 (25.08.2004) 市 大崎台 1-2 7-B-2 1 4 Chiba (JP). 長谷川 靖哉
(25) 国際出願の言語: 日本語 (HASEGAWA, Yasuchika) [JP/JP]; 〒560-0055 大阪府
(26) 国際公開の言語: 日本語 豊中市 柴原町 3-2-2 2-1 0 2 Osaka (JP). 柳田 祥
(30) 優先権データ: 特願2003-301171 2003 年 8 月 26 日 (26.08.2003) JP 三 (YANAGIDA, Shozo) [JP/JP]; 〒666-0133 兵庫県 川
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日 西市 鷺台 2-1 0-1 3 Hyogo (JP).
本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒174-8520 東京都 板橋
区 坂下 3 丁目 3 番 5 号 Tokyo (JP). (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒
104-8453 東京都 中央区 八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,

/ 続葉有 /

(54) Title: NOVEL OPTICALLY ACTIVE RARE EARTH COMPLEX EMITTING CIRCULARLY POLARIZED LIGHT

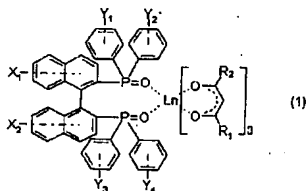
(54) 発明の名称: 円偏光発光性を有する新規光学活性希土類錯体



A...LUMINESCENT INTENSITY (ARBITRARY SCALE)
B...RARE EARTH COMPLEX (7)
C...RARE EARTH COMPLEX (9)
D...COMPARATIVE COMPOUND (*200)
E...WAVELENGTH / nm

(57) Abstract: A novel, optically active rare earth complex (1) represented by the general formula (1): (1) wherein X_1 and X_2 each independently represents hydrogen, halogeno, C_{1-4} alkyl, or C_{1-4} alkoxy; Y_1 , Y_2 , Y_3 , and Y_4 each independently represents hydrogen, halogeno, or C_{1-4} alkyl; R_1 represents C_{1-8} alkyl, C_{1-8} fluoroalkyl, or phenyl; and R_2 represents (a) cyclopentadienyl, etc., (b) phenyl, etc., or (c) naphthyl, etc.

(57) 要約: 本発明は、一般式(1)で表される新規光学活性希土類錯体(1)に関する。(1)(式中、 X_1 および X_2 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシル基を表し、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~4のアルキル基を表し、 R_1 は炭素数1~8のアルキル基、炭素数1~8のフッ素置換アルキル基、またはフェニル基を表し、 R_2 は、(a)シクロペンタジエニル基等、(b)フェニル基等、(c)ナフチル基等を表す)





NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

円偏光発光性を有する新規光学活性希土類錯体

技術分野

本発明は、優れた発光強度と円偏光発光性を有する新規光学活性希土類錯体に関する。

背景技術

希土類錯体は、色純度が高く、かつ励起に対して安定な発光体である。このため、例えば、発光性インク（例えば、特公昭54-22336号公報参照。）や有機エレクトロルミネッセンス素子（例えば、特開2000-204363号公報参照。）に好適に利用される。このうち、円偏光発光性を有する希土類錯体としては、例えば、トリス（3-トリフルオロアセチルカンフォラト）ユウロピウム等が知られている（例えば、J. Am. Chem. Soc., 98 (19), 5858-63 (1976) 参照。）。ここで、円偏光発光性とは、例えば紫外線の照射等により蛍光または燐光を発する化合物において、該化合物の発する蛍光または燐光の左右の円偏光の強度が異なって発光する性質を表す。すなわち、円偏光発光性とは、放射された蛍光または燐光の右円偏光成分の強度を I_R とし、左円偏光成分の強度を I_L とし、次式で表される g 値を定義したとき、 $g \neq 0$ となる光を放射する性質である。

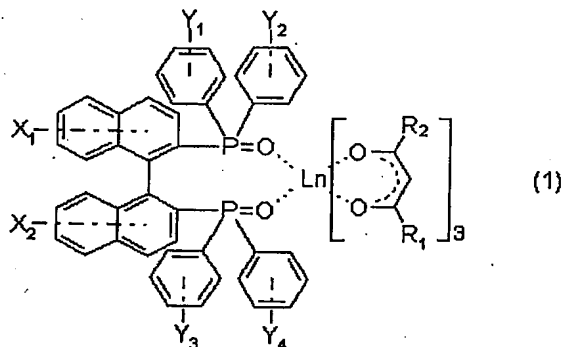
$$g = \frac{I_L - I_R}{\frac{1}{2}(I_L + I_R)}$$

このような円偏光発光性を有する化合物は、例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子等に利用すると発光した光を有効に利用することができる（例えば、特開2002-151251号公報参照。）。しかしながら、例えば、トリス（3-トリフルオロアセチルカンフォラト）ユウロピウム等の、公知の希土類錯体は発光強度が十分でなかった。

発明の開示

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、新規な光学活性希土類錯体を得、これが極めて大きい発光強度と円偏光発光性とを有することを見いだした。

すなわち本発明は、下記一般式(1)で表される光学活性希土類錯体を提供する。



(式中、 X_1 および X_2 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～4 のアルキル基、又は炭素数 1～4 のアルコキシ基を表し、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1～4 のアルキル基を表し、 R_1 は炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 1～8 のフッ素置換アルキル基、またはフェニル基を表し、 R_2 は、

(a) シクロペンタジエニル基(基中に存在する 1 個の CH_2 基は、 $-O-$ または $-S-$ により置き換えられていてもよい)、

(b) フェニル基(基中に存在する 1 個または 2 個の CH 基は、 N により置き換えられていてもよい)、

(c) ナフチル基(基中に存在する 1 個または 2 個の CH 基は、 N により置き換えられていてもよい)、

からなる群から選ばれる基を表し、上記 (a)、(b) 及び (c) の基はアルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよく、 Ln は希土類金属原子を表す。)

図面の簡単な説明

図 1 は、評価例 2 で比較測定した、 $S-\Lambda$ 希土類錯体 (7)、 $S-\Lambda$ 希土類錯体

(9) および比較化合物：トリス（3-トリフルオロアセチルカンフォラト）ユーロピウム（アルドリッチ社製）の蛍光発光スペクトル図である。

図2は、評価例3で比較測定した、S- Λ 希土類錯体（13）および比較化合物：S- Λ 希土類錯体（18）の蛍光発光スペクトル図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好適な例について説明する。ただし、本発明は以下の各例に限定されるものではなく、例えばこれら例の構成要素同士を適宜組み合わせてもよい。

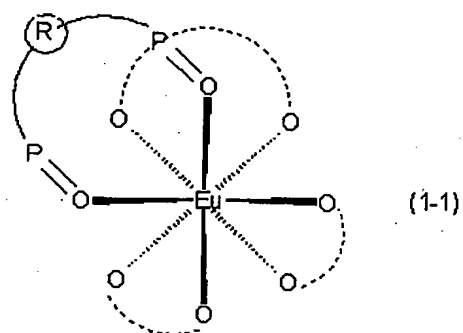
本発明は、発光強度が極めて大きく、かつ、円偏光発光性を有する、新規な光学活性希土類錯体を提供する。

本発明の一般式（1）で表される化合物の光学純度（鏡像体過剰率、enantiomeric excess）は、70%ee以上であることが好ましく、80%ee以上であることがさらに好ましく、90%ee以上であることがより好ましく、95%ee以上であることが最も好ましい。また、一般式（1）の X_1 および X_2 は水素原子であることが好ましく、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 は水素原子であることが好ましく、 L_n はEuであることが好ましい。

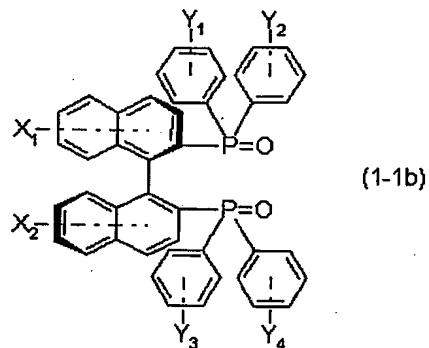
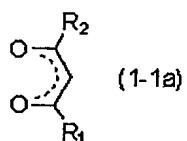
また、 R_1 がトリフルオロメチル基であることが好ましい。また R_2 がチエニル基であることも好ましい。 R_1 がトリフルオロメチル基であって、かつ R_2 がチエニル基であることがさらに好ましい。

一般式（1）で表される光学活性希土類錯体（以下、希土類錯体（1）と言う。）としては、一般式（1-1）で表されるR- Δ 構造を有する希土類錯体（1）（以下R- Δ 希土類錯体（1）と言う。）と、一般式（1-2）で表されるS- Λ 構造を有する希土類錯体（1）（以下、S- Λ 希土類錯体（1）と言う。）を挙げることが出来る。どちらかの錯体が多く含まれ、光学純度が90%ee以上であることがより好ましい。

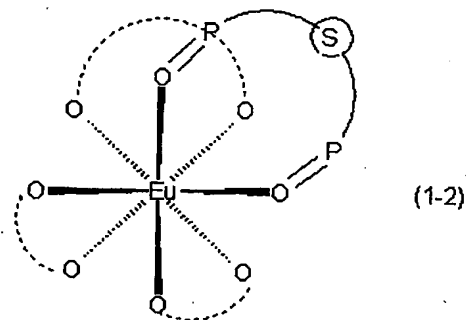
一般式 (1-1)



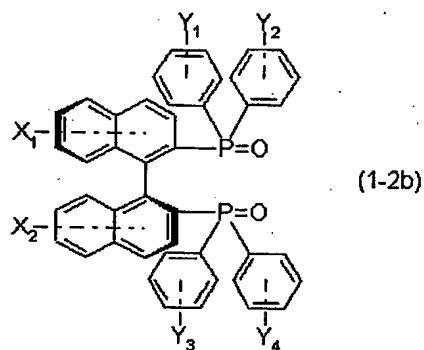
(式中、点線の円弧は下記一般式 (1-1 a) で示される配位子を、実線の円弧は下記一般式 (1-1 b) で示される配位子を表す。)



一般式 (1-2)



(式中、点線の円弧は上記一般式(1-1a)で示される配位子を、実線の円弧は下記一般式(1-2b)で示される配位子を表す。)



R-Δ構造とS-Λ構造は、互いに鏡像異性体の関係にある。

円偏光発光は、一般に、光学活性を持つ発光化合物によって引き起こされ、光学純度が高くなるとその偏光の度合いも大きくなる。円偏光発光性とは、放射された蛍光または燐光の右円偏光成分の強度を I_R とし、左円偏光成分の強度を I_L として、次式

$$g = \frac{I_L - I_R}{\frac{1}{2}(I_L + I_R)}$$

で表される g 値を定義したとき、 $g \neq 0$ となる光を放射する性質である。

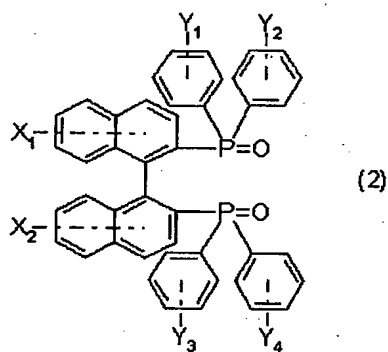
また本発明においては、 g 値の絶対値が0.01以上であることが好ましく、0.02~1であることがより好ましい。

一般に、希土類錯体は正四角反柱型の配位構造をとるため、希土類金属原子周

辺の絶対配置に関して2種の立体異性体が存在する。以下、この2種の異性体を Δ と Λ で区別する。したがって、希土類錯体に光学活性な配位子を導入したとしても、依然として、 Δ 、 Λ の2種の立体異性体が等量混在するため、光学純度の高い化合物が得られなかった。

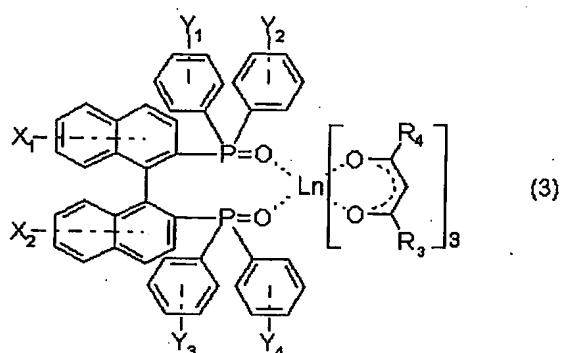
そこで、本発明の発明者は検討の結果、光学活性な配位子としてジアステレオ選択性を持つ配位子を導入することによって、光学純度の非常に高い光学活性希土類錯体を得ることができること、また、これが極めて大きい発光強度と円偏光発光性とを有すること、を見いだした。本発明においてジアステレオ選択性を持つ配位子とは、2種の鏡像異性体が存在する（以下、R、Sで表す）配位子で、一方の鏡像体（例えばR体の配位子）を用いて希土類と錯体を形成するとき、希土類錯体の一方の立体異性体（例えば Δ 体の希土類錯体）が選択的に生成するという性質を持つ配位子のことを意味する。ジアステレオ選択性を持つ配位子は2種より多い立体異性体を持っても良い。

ジアステレオ選択性を持つ配位子としては、例えば下記一般式（2）を挙げることができる。



（式中、 X_1 、 X_2 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 は一般式（1）においてと同じ意味を表す。）で表される配位子（以下、配位子（2）と言う。）

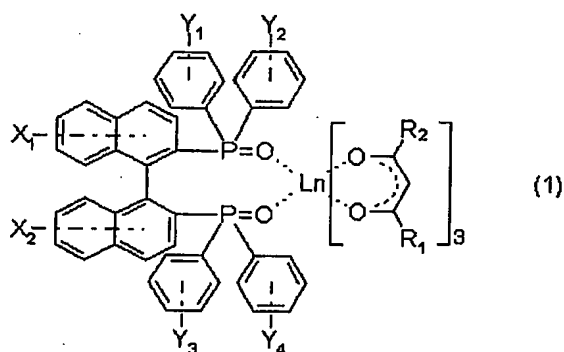
配位子（2）はビナフチル基の部分に軸不斉を有するため、2種の光学異性体が存在する。以下、この2種の異性体をRとSで区別する。配位子（2）を用いると、例えば下記一般式（3）で表される光学活性希土類錯体（以下、希土類錯体（3）と言う）を得ることができる。



(式中、 X_1 、 X_2 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 は一般式 (1) においてと同じ意味を表す。 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立に、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 1～20 のフッ素置換アルキル基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基、アリール基、ヘテロアリール基を表す)

このとき、配位子 (2) として R 体を用いると、希土類錯体 (3) は Δ 体 (以下、R- Δ 希土類錯体 (3) と言う。) が選択的に生成した。また、配位子 (2) として S 体を用いると、希土類錯体 (3) は Λ 体 (以下、S- Λ 希土類錯体 (3) と言う。) が選択的に生成した。

希土類錯体 (3) は円偏光発光性を有するが、発光強度の点を考慮すると、このうち本発明の新規な光学活性希土類錯体である下記一般式 (1) で表される化合物 (希土類錯体 (1)) が好ましい。



一般式(1)中、 X_1 および X_2 で示される置換基としては、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、*iso*-プロピル基等のアルキル基、及びメトキシ基、エトキシ基、*tert*-ブトキシ基等のアルコキシ基が挙げられるが、好ましくは水素原子である。

一般式(1)中、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 で示される置換基としては、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、及び *iso*-プロピル基等のアルキル基が挙げられるが、好ましくは水素原子である。なお、 X_1 、 X_2 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 の同じ置換基同士は同じであっても異なっても良い。たとえば複数存在する場合の X_1 、 X_2 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 は互いに同じであっても異なっても良い。なお一般式(1)中の X_1 および X_2 は、連続する二つのベンゼン環のどちらに結合する基であっても良く、また複数個ある場合、両方の環に結合していても良い。

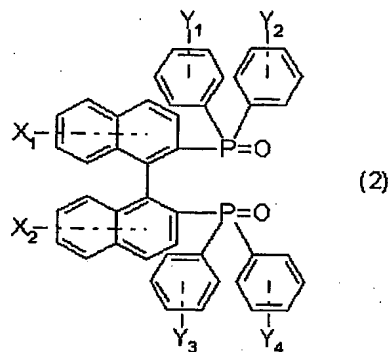
一般式(1)中、 R_1 で示される置換基としては、メチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘキサフルオロ-*iso*-プロピル基、及びパーフルオロヘキシル基が挙げられるが、好ましくはトリフルオロメチル基である。

一般式(1)中、 R_2 で示される置換基としては、フェニル基、トリル基、フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、クロロフェニル基、ナフチル基、フリル基、チエニル基、チアンスニル基、ピラニル基、イソベンゾフラニル基、ピラゾリル基、ピリジル基、及びピラジニル基を挙げることが出来る。更に、上記の基のアルキル基置換体、アリール基置換体、アルコキシ基置換体、アリールオキシ基置換体、ハロゲン原子置換体、アルコキシカルボニル基置換体、ニトリル基置換体及びニトロ基置換体を挙げることができる。好ましい R_2 で示される置換基は、フェニル基、トリル基、ナフチル基、フリル基、チエニル基であり、更に好ましくはチエニル基である。

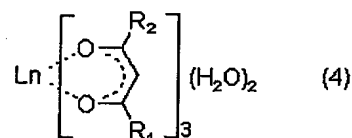
一般式(1)の化合物中、 L_n で示される希土類金属としては、原子番号57から71の各原子が挙げられ、好ましい希土類金属はEuまたはYbである。

本発明の希土類錯体(1)の製造方法としては、例えば、アルコールやアセト

ン等の有機溶媒中、下記一般式(2)で表される化合物と、下記一般式(4)を
 -50~80℃、好ましくは0~40℃で、1~24時間攪拌して反応させる。



(式中、 X_1 、 X_2 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 は一般式(1)においてと同じ意味を表す。)



(式中、 Ln 、 R_1 および R_2 は一般式(1)においてと同じ意味を表す。)

一般式(2)の化合物は、例えば、Org. Synth., Coll. Vol. 8 57 (1993)に記載の方法で製造することができる。また、一般式(4)の化合物は、例えば、特願2003-143292号に記載の方法で製造することができる。反応終了後、溶媒を留去して目的の希土類錯体(1)を得ることができる。必要に応じて、例えば再結晶等の精製を行ってもよい。

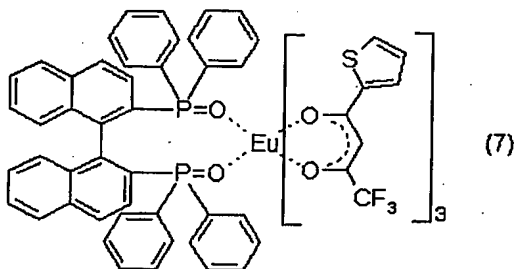
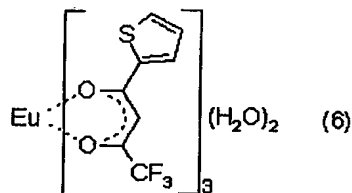
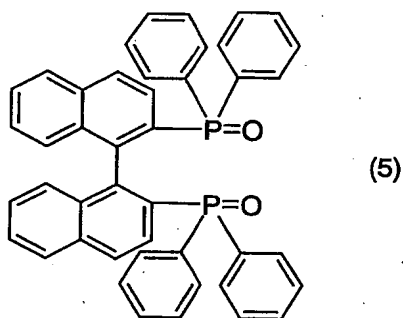
本発明の希土類錯体(1)を円偏光発光材料として使用するときは、 $R-\Delta$ 希土類錯体(1)、及び $S-\Delta$ 希土類錯体(1)の2種の光学異性体のうち、どちらか一方を過剰に含んだ状態で使用するとよい。本願の一般式(I)で表される化合物の光学純度(鏡像体過剰率、enantiomeric excess)は、好ましくは70%ee以上、さらに好ましくは80%ee以上で、より好ましくは90%ee以上、最も好ましくは95%ee以上で使用する。

実施例

以下に、実施例にて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の例に限るものではない。また、以下で部は質量部を表す。

(実施例 1)

下記式 (5) で表される (S) -BINAPO 2.00 部、下記式 (6) で表されるユウロピウム-テノイルトリフルオロアセトナート錯体 2.60 部、メタノール 75 部を室温で 2 時間攪拌して反応させた。反応終了後、エバポレーターで溶媒を留去して、薄黄色粉末を得た。これをエタノールから再結晶して下記式 (7) で表される光学活性希土類錯体 (S-Λ 体；以下 S-Λ 希土類錯体 (7) と言う。) を 2.91 部得た。



以下の方法で、式(7)で表される希土類錯体が生成していることを確認した。

^1H NMR (d_6 -Acetone) δ 5.12 (s), 6.44 (s), 6.71 (t), 6.89 (t), 7.18 (q), 7.23 (t), 7.30 (t), 7.63 (t), 7.76 (t), 7.89 (m), 8.05 (m), 8.31 (t)

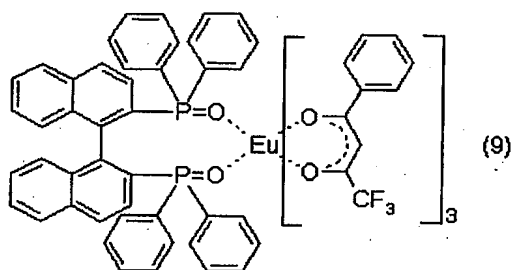
^{31}P NMR (d_6 -Acetone) δ -67.47 (s)

元素分析 測定値 C 57.19% H 3.71% Eu 10.4%

計算値 C 55.55% H 3.02% Eu 10.3%

(実施例2)

上記式(5)で表される(S)-BINAPO 1.98部、下記式(8)で示されるユウロピウム-ベンゾイルトリフルオロアセトナート錯体 2.56部、メタノール 70部を、室温で2時間攪拌して反応させた。反応終了後、エバポレーターで溶媒を留去して、薄黄色粉末を得た。これをエタノールから再結晶して下記式(9)で示される光学活性希土類錯体(S- Λ 体;以下S- Λ 希土類錯体(9)と言う。)を2.12部得た。



以下の方法で式(9)で表される希土類錯体が生成していることを確認した。

^1H NMR (d_6 -Acetone) δ 5.56 (s), 6.42 (s), 6.91 (t), 7.13 (m), 7.25 (d), 7.36 (t), 7.64 (s), 7.75 (t), 7.93 (m), 7.99-8.14 (m)

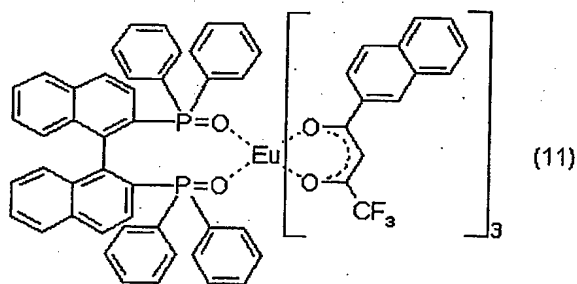
^{31}P NMR (d_6 -Acetone) δ -62.55 (s)

元素分析 測定値 C 60.92% H 3.96% Eu 10.3%

計算値 C 61.21% H 3.47% Eu 10.5%

(実施例 3)

上記式 (5) で表される (S)-BINAPO 1.99 部、下記式 (10) で示されるユウロピウム-ナフトイルトリフルオロアセトナート錯体 3.00 部、アセトン 70 部を、室温で 2 時間攪拌して反応させた。反応終了後、エバポレーターで溶媒を留去して、薄黄色粉末を得た。これをエタノールから再結晶して下記式 (11) で示される光学活性希土類錯体 (S- Λ 体；以下 S- Λ 希土類錯体 (11) と言う。) を 2.12 部得た。



以下の方法で式 (11) で表される希土類錯体が生成していることを確認した。

^1H NMR (d_6 -Acetone) δ 5.91 (s), 6.44 (s), 6.87 (t), 7.07 (m), 7.13-7.29 (m), 7.42-7.47 (m), 7.61 (t), 7.76 (t), 7.94 (m), 8.01-8.22 (m)

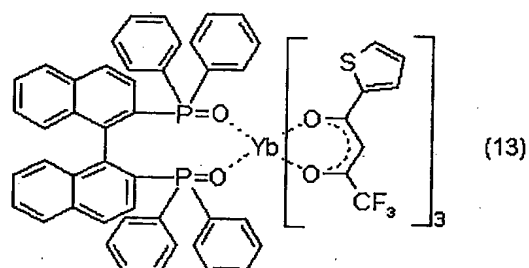
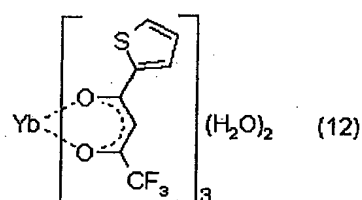
^{31}P NMR (d_6 -Acetone) δ -64.25 (s)

元素分析 測定値 C 63.74% H 3.51% Eu 9.4%

計算値 C 63.05% H 3.69% Eu 9.3%

(実施例 4)

上記式 (5) で表される (S)-BINAPO 2.00 部、下記式 (12) で表されるイッテルビウム-テノイルトリフルオロアセトナート錯体 2.68 部、アセトン 50 部を、室温で 2 時間攪拌して反応させた。反応終了後、エバポレーターで溶媒を留去して、薄黄色粉末を得た。これをエタノールから再結晶して下記式 (13) で示される光学活性希土類錯体 (S- Λ 体；以下 S- Λ 希土類錯体 (13) と言う。) を 1.27 部得た。



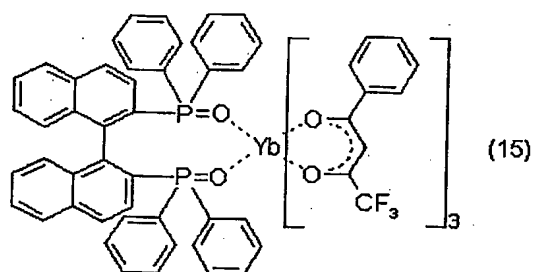
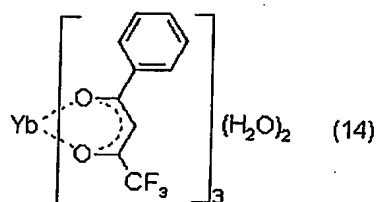
以下の方法で式 (11) で表される希土類錯体が生成していることを確認した。

元素分析 測定値 C 53.01% H 3.70% Yb 11.4%

計算値 C 53.48% H 3.17% Yb 11.3%

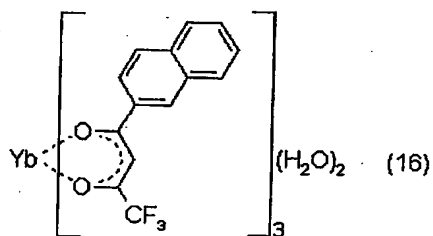
(実施例 5)

実施例 4 において、式 (12) で表される錯体に代えて、下記式 (14) で表されるイッテルビウム-ベンゾイルトリフルオロアセトナート錯体を用いることで、下記式 (15) で示される光学活性希土類錯体 (S- Λ 体；以下 S- Λ 希土類錯体 (15) と言う。) を 2.14 部得た。

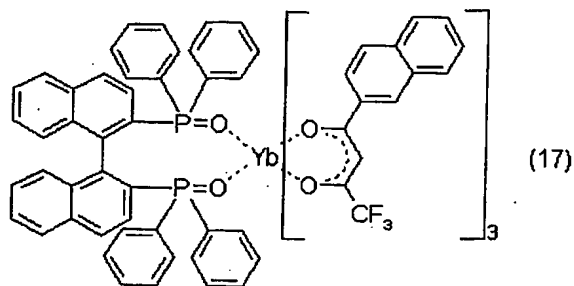


(実施例 6)

実施例 4 において、式 (12) で表される錯体に代えて、下記式 (16) で表されるイッテルビウム-ナフトイルトリフルオロアセトナート錯体を用いることで、下記式 (17) で示される光学活性希土類錯体 (S-Λ 体；以下 S-Λ 希土類錯体 (17) と言う。) を 1.88 部得た。



15

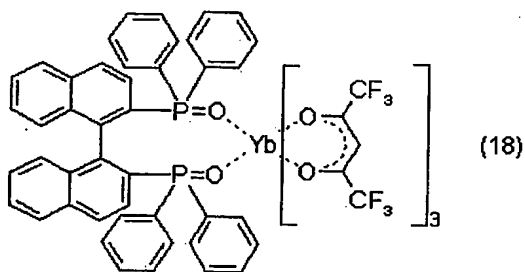


(実施例 7～12)

実施例 1～6 において (S)-BINAPO の代わりに (R)-BINAPO を用いることでそれぞれ、R- Δ 希土類錯体 (7)、(9)、(11)、(13)、(15)、(17) を得た。

(比較例 1)

特開 2003-327590 号公報に記載の方法に従って、(S)-BINAPO と イッテルビウム-ヘキサフルオロアセチルアセトナート錯体 とから下記式 (18) で表される光学活性希土類錯体 (S- Λ 体; 以下 S- Λ 希土類錯体 (18) という。) を得た。



(評価例 1)

(円偏光発光特性測定)

S- Λ 希土類錯体 (7) 及び S- Λ 希土類錯体 (9) の各 0.1 部をアセトン 1 部に溶解し、日本分光 (株) 製 CPL-200 を用いて円偏光発光特性の測定を行った。g 値は波長 590 nm の発光光でそれぞれ -0.04、-0.08 であった。

(評価例 2)

(発光評価)

本発明の S- Λ 希土類錯体 (7) と S- Λ 希土類錯体 (9) と比較化合物: トリス (3-トリフルオロアセチルカンフォラト) ユウロピウム (アルドリッチ社製) とを用意し、それぞれの 0.1 部をアセトン 5 部に溶解した 3 つの溶液を作製した。この溶液にブラックライトランプにより紫外光 (約 365 nm) を照射した。本発明の S- Λ 希土類錯体 (7) 及び S- Λ 希土類錯体 (9) の溶液については赤色に強く発光したが、トリス (3-トリフルオロアセチルカンフォラト) ユウロピウム溶液は非常に弱い発光しか観察されなかった。

作製した溶液の蛍光発光強度を、日立製 F-4000 を用いて比較した。波長 410 nm で励起したときの発光強度を図 1 に示す。本発明の光学活性希土類錯体と比較化合物: トリス (3-トリフルオロアセチルカンフォラト) ユウロピウムとでは、発光強度に大きな差が見られた。

(評価例 3)

評価例 2 と同様の方法で、本発明の S- Λ 希土類錯体 (13) と比較化合物: S- Λ 希土類錯体 (18) とを用意し、それぞれの 0.1 部をアセトン 5 部に溶解した 2 つの溶液を作製した。いずれの錯体も 900 nm 以上の波長領域 (赤外領域) で発光するため、該波長領域の測定に対応した、SPEX 社 Fluorolog-3 システムを用いて、前記溶液の蛍光発光強度を比較した。励起スペクトルが極大になる波長 (本発明の S- Λ 希土類錯体 (13): 405 nm、S- Λ 希土類錯体 (18): 366 nm) で励起したときの発光強度を図 2 に示す。本発明の光学活性希土類錯体の方が、比較化合物: S- Λ 希土類錯体 (18) に比べて発光強度が大きかった。

産業上の利用の可能性

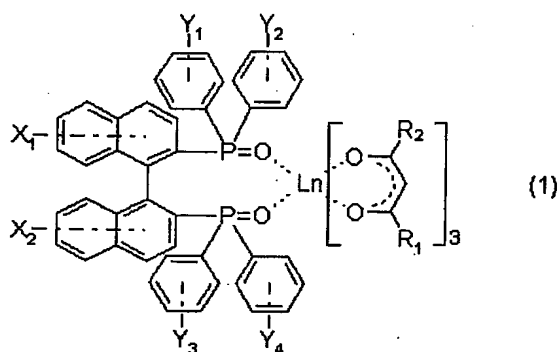
本発明によれば、従来の円偏光発光性を有する光学活性希土類錯体に比べて、発光強度が非常に大きく、円偏光発光性を有する、光学活性希土類錯体を提供することができる。

本発明の円偏光発光性を有する光学活性希土類錯体は、色純度が高く、発光強

度が非常に大きく、発光した光を有効に利用できるため、発光性インクや有機エレクトロルミネッセンス素子に好適に利用される。

請求の範囲

1. 一般式(1)で表される光学活性希土類錯体。



(式中、 X_1 および X_2 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基を表し、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～4 のアルキル基を表し、 R_1 は炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 1～8 のフッ素置換アルキル基、またはフェニル基を表し、 R_2 は、

(a) シクロペンタジエニル基 (基中に存在する 1 個の CH_2 基は、 $-O-$ または $-S-$ により置き換えられていてもよい)、

(b) フェニル基 (基中に存在する 1 個または 2 個の CH 基は、 N により置き換えられていてもよい)、

(c) ナフチル基 (基中に存在する 1 個または 2 個の CH 基は、 N により置き換えられていてもよい)、

からなる群から選ばれる基を表し、上記 (a)、(b) 及び (c) の基はアルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよく、 Ln は希土類金属原子を表す。)

2. 一般式(1)における X_1 および X_2 が水素原子である、請求項 1 記載の光学活性希土類錯体。

3. 一般式(1)における Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 が、水素原子である請

求項 1 に記載の光学活性希土類錯体。

4. 一般式 (1) における L_n が、Eu 及び Yb のどちらか 1 つである、請求項 1 に記載の光学活性希土類錯体。

5. 一般式 (1) における R_1 がトリフルオロメチル基である、請求項 1 に記載の光学活性希土類錯体。

6. 一般式 (1) における R_2 がチエニル基である、請求項 1 に記載の光学活性希土類錯体。

7. 一般式 (1) で表される化合物の光学純度が 70 % ee 以上である、請求項 1 に記載の光学活性希土類錯体。

8. 一般式 (1) で表される化合物の光学純度が 90 % ee 以上である、請求項 1 に記載の光学活性希土類錯体。

1/1

図 1

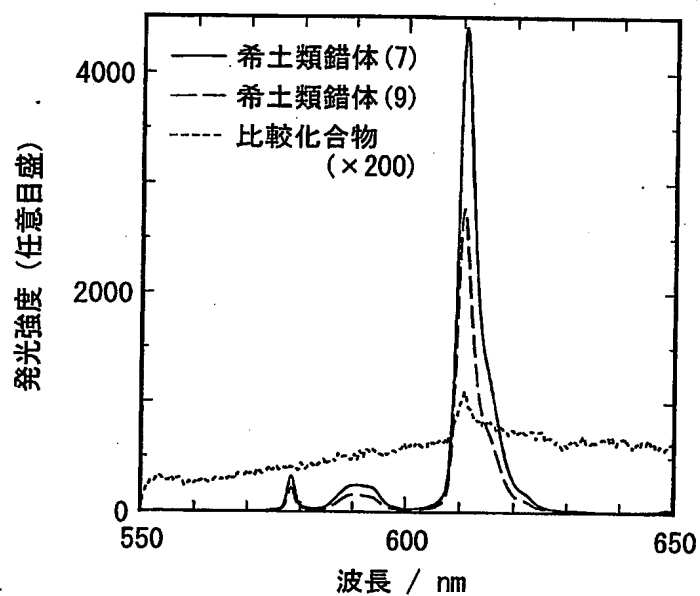


図 2

